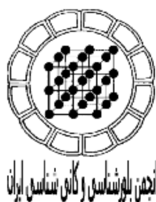
مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی ام، شمارۀ چهارم، زمستان ۱۴۰۱، از صفحۀ ۶۲۷ تا ۶۳۸



بررسی سازوکار شکل‌گیری نانوذرات طلا در ساختار بلوری آرسنین‌پیریت‌های کانسار زرشوران با استفاده از فناوری‌های الکترونی پیشرفته

ابراهیم طالع فاضل*

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۲/۱۴، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۲/۲۰)

چکیده: ویژگی قابل توجهی که ذخایر طلای افشان با سنگ میزبان رسوبی (از جمله نوع کارلین) را از سایر ذخایر طلا متمایز می‌کند، حضور نانوذرات نامرئی طلا به‌ویژه در ترکیب کانه‌های Fe-As-S چون آرسنین‌پیریت است. در این پژوهش، به‌طور مشخص از باریکه یون متمرکز همراه فناوری میکروسکوپ الکترونی روبشی (FIB-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HR-TEM) برای واکاوی چگونگی توزیع نانوذرات نامرئی طلا در کانسار زرشوران (شمال تکاب) استفاده شد. این واکاوی الکترونی به‌طور مشخص برای آرسنین‌پیریت‌های طلادار (Py4) این کانسار با بافت گل کلمی و متوسط طلا ۲۱ ppm و آرسنیک ۲/۴ درصدوزنی انجام شد. براساس نتایج به‌دست آمده، فعالیت‌های ماگمایی-گرمابی پس از شکل‌گیری کانسنگ رسوبی زرشوران منجربه بازتبلور آرسنین‌پیریت‌های طلادار و در نتیجه باز توزیع عناصر کمیاب و به‌ویژه شکل‌گیری نانوذرات طلا در ریزشکستگی‌های ترمیم‌شده بلور شده است. تصاویر میدان تاریک حلقوی با زاویه بالا (HAADF) نشان می‌دهند که یون‌های طلای موجود در سیال گرمابی تحت اشباع از طلا، ناشی از اثر بازپخت حرارتی (Annealing heating) به‌تدریج نانوذرات طلا (کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر) را در نانوحفره‌ها و گسیختگی‌های انباشتی بلور آرسنین‌پیریت جای داده‌اند و رخداد این چرخه مداوم موجب شکل‌گیری کانسار زرشوران با مقیاس جهانی شده است.

واژه‌های کلیدی: *آرسنین‌پیریت؛ نانوذرات طلا؛ فرایند بازپخت؛ کانسار زرشوران.*

مقدمه

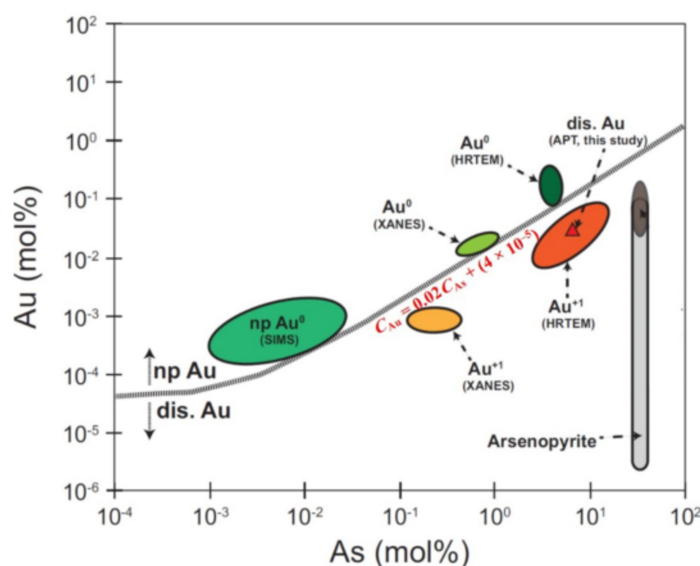
طلا اغلب در کانی‌های سولفیدی چون پیریت (یا آرسنین‌پیریت)، آرسنوپیریت و پیروتیت به صورتی نامرئی وجود دارد. در میان سایر کانه‌های سولفیدی، پیریت به دلیل ساختار بلوری ویژه در تمرکز طلا نقش به‌سزایی دارد. توزیع نانوذرات طلا در کانی‌های سولفیدی با دو سازوکار مختلف یکی وابسته به بافت کانی و دیگری در ارتباط با بیشینه حلالیت طلا در سولفیدهای دارای آرسنیک، کنترل می‌شود [۱]. بالاتر از بیشینه حلالیت، طلای اضافی به‌صورت نانوذرات طلا رسوب می‌کند (Au^0)، در حالی که زیر این حد، طلا یک محلول جامد در شبکه بلوری (Au^+) تشکیل می‌دهد. در آرسنوپیریت، بیشینه حلالیت طلا در محلول جامد براساس رابطه $C_{Au} = 0.02C_{As} + (4 \times 10^{-5})$ حدود ۲ درصدوزنی برآورد می‌شود که در آن، C_{Au} و C_{As} به‌ترتیب غلظت طلا و آرسنیک هستند [۲]. در یک ده گذشته، فناوری‌های دستگاهی پیشرفته‌ای برای آشکارسازی نانوذرات طلا و طلای حل شده در شبکه بلور پیریت معرفی شده که در شکل ۱ مهمترین آنها به تناسب کاربرد نشان داده شده‌اند.

منطقه تکاب- انگوران در شمال‌غرب ایران، به‌عنوان مهمترین ناحیه تمرکز ذخایر طلای افشان نامرئی با سنگ میزبان رسوبی معرفی شده [۳] که کانسار طلای زرشوران به‌عنوان بزرگترین کانسار طلای ایران، در این منطقه واقع است. این کانسار از نظر زمین‌شناسی در یال غربی تاقدیس ایمان‌خان (راستای شمال‌غرب-جنوب‌شرق) جای دارد. براساس بررسی‌های اکتشافی تفصیلی و حفاری‌های اخیر [۴، ۵]، تعداد ۶ نهشته یا منطقه امیدبخش طلا

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۸۳۱۱۸۷۹۶، پست الکترونیکی: tale.fazel@gmail.com

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.4.4]

[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.627]



شکل ۱ استفاده از فناوری‌های الکترونی پیشرفته برای آشکارسازی گونه‌های مختلف طلا (نانوذره یا محلول در شبکه) نسبت به منحنی حد انحلال‌پذیری طلا در سیال [۲]. (XANES: جذب پرتوی x در نزدیکی ساختار لبه، HRTEM: میکروسکوپی الکترونی عبوری باقدرت تفکیک بالا، SIMS: طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه، APT: برش نگاری ریزکاوه اتمی).

در این ناحیه شناسایی شده و ادامه عملیات پی‌جویی به‌ویژه در یال شرقی تاقدیس ایمان‌خان در حال انجام است. با وجود گزارش احتمال حضور ذرات طلا با اندازه میکرو تا نانومتری در کانسار زرشوران [۶، ۷]، تاکنون به درک جامعی از فرایند شکل‌گیری و چگونگی توزیع نانوذرات طلا در این کانسار نرسیده‌اند. در این پژوهش، به‌منظور بررسی سازوکار شکل‌گیری نانوذرات طلا و ارتباط آن با شبکه بلوری پیریت یک بررسی ترکیبی با فناوری‌های پیشرفته میکروسکوپ الکترونی روبشی با باریکه یونی متمرکز (FIB-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) بر مغزه‌های حفاری دارای پیریت طلادار در کانسار زرشوران انجام شده است. نتایج این پژوهش اطلاعات جدیدی از توزیع فضایی و تغییر شکل ریزساختار پیریت گرمابی به دست می‌دهد. این نه تنها پیامد مهمی برای واکاوی سازوکار تشکیل نانوذرات طلا در پیریت است، بلکه شواهد ارزشمندی برای پی‌جویی‌های زمین شیمیایی ذخایر طلای پنهان در مقیاس نانو ارایه می‌نماید.

روش بررسی

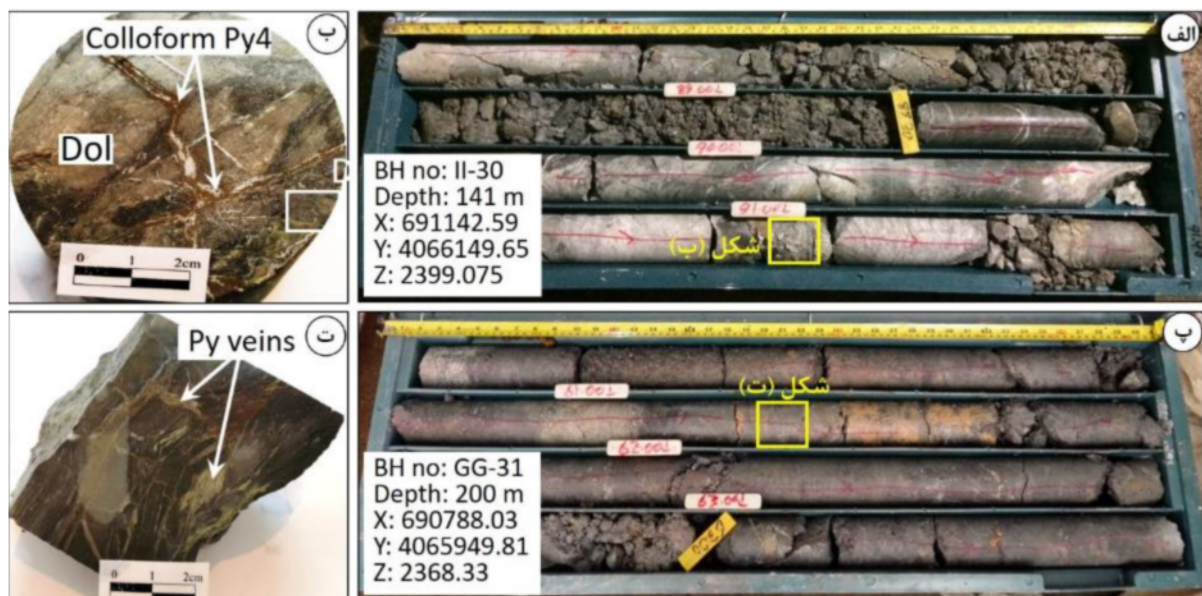
نمونه‌برداری به‌طور مشخص از دو مغزه حفاری با شماره‌های GG-31 (عمق‌های ۶۱، ۱۰۵ و ۱۳۳ متر) و II-30 (عمق‌های ۷۳، ۹۱، ۱۱۲ و ۱۲۱ متر)، انجام شد (شکل ۲). برای دستیابی به ترکیب شیمیایی انواع مختلف پیریت و به‌ویژه شناسایی سویه طلادار پیریت، حدود ۸۰ نقطه با دستگاه تجزیه ریزکاوالکترونی (EPMA) مدل JEOL JXA-8530F در آزمایشگاه مرکز تحقیقات علوم زمین آلمان (GFZ)، بررسی شدند. تجزیه نقطه‌ای با ولتاژ ۲۰ کیلوولت، جریان باریکه الکترونی ۱۰ نانوآمپر، قطر پرتو ایکس ۲ میکرون و زمان تابش ۵ تا ۲۰ ثانیه انجام شد. نمونه‌های معیار مورد استفاده برای واسنجی عناصر مختلف در این آزمایش FeS_2 (برای عناصر Fe و S)، CoAsS (برای عناصر As و Co) و طلای آزاد (برای عنصر Au) بودند. فناوری‌های پیشرفته FIB/SEM و HRTEM در مرکز تحقیقاتی GFZ علوم زمین پوتسدام (آلمان)، استفاده شدند. به این منظور، پس از شناسایی سویه پیریت طلادار (آرسنین‌پیریت‌های گل کلمی Py4)، تعداد سه تراشه آرسنین‌پیریت طلادار به اندازه ۱۵ × ۱۰ × ۰٫۱۵ میکرومتر مکعب از سه مقطع صیقلی با یک جریان لیزری FEI Helios G4 UC توسط یک منبع یون گالیوم بریده شد. سطوح مورد نظر با لایه‌های نازک محافظ پلاتین و در پی آن مواد پراکنده در جلو و کناره‌ها توسط یون‌های گالیوم با ولتاژ ۳۰ کیلوولت و جریان ۴۷ نانوآمپر پوشانده شدند. سپس، جلوی هر تراشه توسط یون‌های گالیوم با جریان ۲٫۵ nA آسیاب شد. همه تراشه‌های FIB سرانجام با ولتاژ ۵ کیلوولت و جریان ۴۱ pA پرداخت شدند تا مواد دوباره رسوب‌شده حذف شوند. روش‌های دقیق برش تراشه FIB توسط ویرث [۸، ۹] شرح داده شده است. تراشه‌های FIB سرانجام توسط شبکه‌های مس ثابت شدند و پوشش کربنی

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.4.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.627]

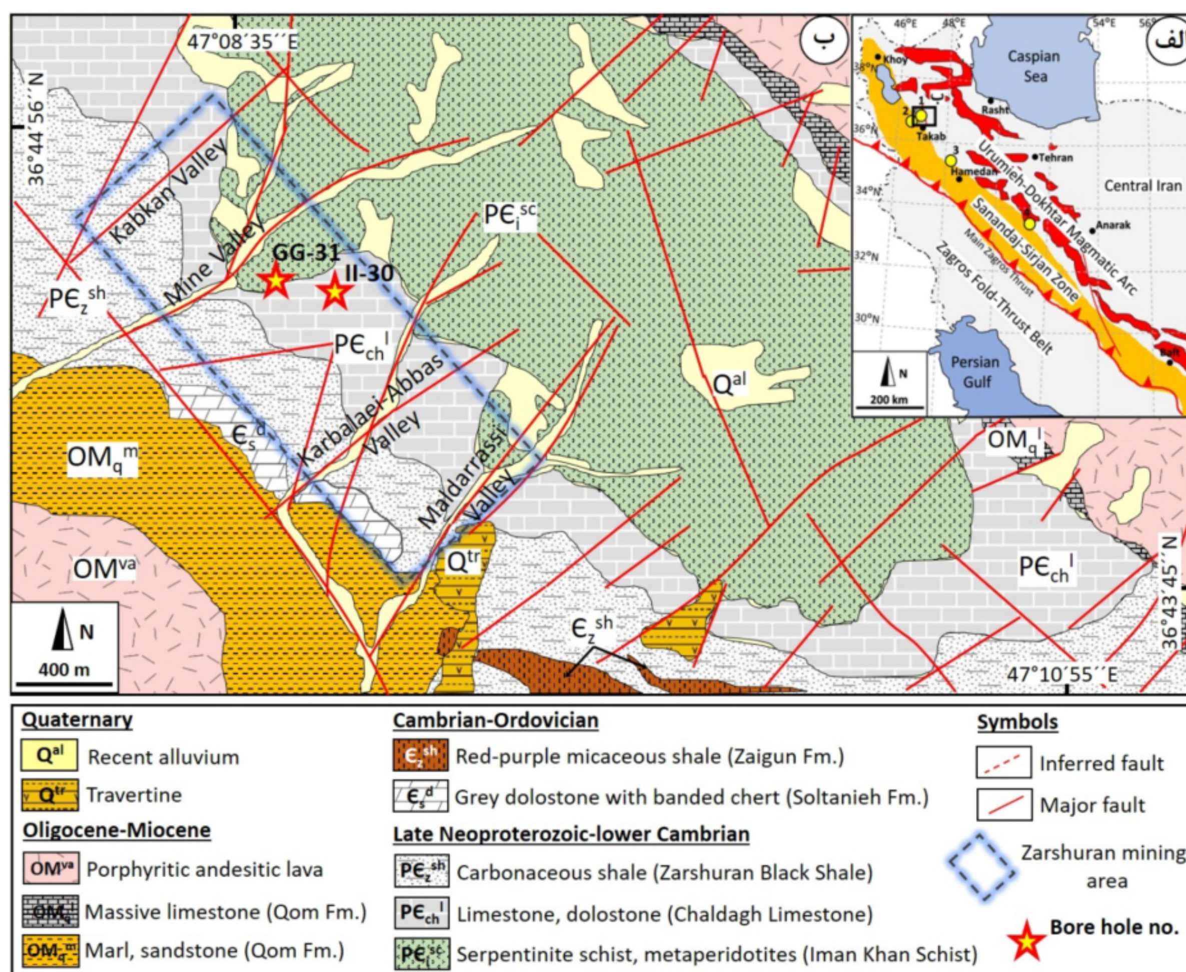
نداشتند. تراشه‌ها با یک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل FEI Tecnai G2 F20 X-Twin، مجهز به آشکارساز میدان تاریک حلقوی با زاویه بالا (HAADF) و طیف‌سنج پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)، با ولتاژ ۲۰۰ کیلوولت بررسی شدند. الگوهای پراش (تبدیل فوریه سریع، FFT) از تصاویر لبه‌های شبکه با وضوح بالا محاسبه شد.

زمین‌شناسی

کانسار طلای زرشوران به مساحت ۳۷ کیلومترمربع در فاصله ۳۵ کیلومتری شمال شهرستان تکاب (استان آذربایجان غربی)، واقع است. این منطقه از نظر تقسیم‌های ساختاری زمین‌شناسی ایران، در پهنه سنندج-سیرجان [۱۰] و زیر پهنه البرز-آذربایجان [۱۱] قرار دارد. سنگ بستر منطقه شامل سنگ‌های دگرگونی سرپنتینیت شیست و پریدوتیت‌های دگرگونی به نام واحد ایمان‌خان است. پس از آن، واحد کربناتی چالداغ و واحد شیل، لای سنگ و آهک نازک-لایه زرشوران به عنوان سنگ‌های میزبان اصلی کانسار، به‌طور ناپیوسته بر واحد دگرگونی قدیمی قرار گرفته‌اند (شکل ۳). روی این واحدها، دولستون‌های خاکستری رنگ با میان لایه‌های چرت (سازند سلطانیه) و شیل‌های میکادار قرمز (سازند زاگون) تشکیل شده‌اند. پس از یک وقفه چینه‌شناسی بزرگ به‌دلیل بسته‌شدن اقیانوس پروتوتتیس و خروج سنگ‌های منطقه از آب طی اردوویسین تا الیگوسن، پیشروی دریای الیگومیوسن موجب نهشت کنگلومرای بنفش، شیل‌های میکادار و ماسه‌سنگ‌های آهکی الیگومیوسن معادل سازند قم بر واحدهای قدیمی‌تر شده است. نهشته‌های شیمیایی-آواری رسوبی معادل سازند قرمز بالایی، شامل تناوب‌های ماسه‌سنگ‌های آهکی قرمز، آهک توده‌ای و مارن، جدیدترین واحد رسوبی دریایی منطقه را تشکیل می‌دهند که گدازه‌های آتشفشانی جوان از جنس آندزیت تا تراکی‌آندزیت پورفیری با شیب ملایمی بر سازند قرمز بالایی قرار دارند (شکل ۳). سرانجام، عملکرد چشمه‌های آب‌گرم تراورتن‌ساز در برخی از مناطق رخنمون‌هایی را تشکیل داده‌اند که نشانگر فعالیت گرمابی کواترنری در منطقه هستند [۳]. از ساختارهای مهم تشکیل شده در این منطقه، تاقدیس ایمان‌خان با راستای شمال‌شرق-جنوب‌غرب است که در یال غربی آن کانسار طلای زرشوران وجود دارد (شکل ۳). چهار گسل اصلی موجود در راستای دره معدن، دره‌های کبکان،کربلایی عباس و مالدرسی از شکستگی‌های عرضی با روند شمال‌غربی-جنوب‌شرقی در تاقدیس ایمان‌خان هستند که در رخداد کانه‌زایی نقش به‌سزایی داشته‌اند (شکل ۳). براساس سن‌سنجی برپایه K/Ar و Ar/Ar در دگرسانی آرژیلیک و سنگ‌های آتشفشانی منطقه، کانه‌زایی در کانسار زرشوران در ۰/۴ ± ۱۴/۲ میلیون سال پیش همزمان با فعالیت آتشفشانی میوسن (۲/۹ ± ۱۳/۷ میلیون سال)، رخ داده است [۶].



شکل ۲ تصاویر مغزه‌های حفاری شماره II-30 (عمق ۸۹ تا ۹۱ متر) و GG-31 (عمق ۶۱ تا ۶۳ متر) از بخش‌های پرعیار کانسار زرشوران که برای انتخاب نمونه مناسب بررسی شده‌اند. موقعیت گمانه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است.

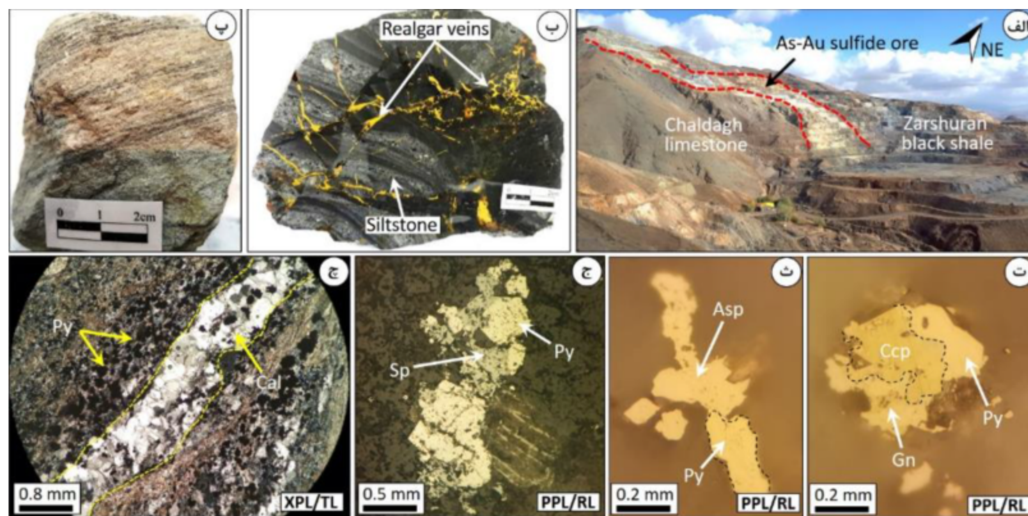


شکل ۳ الف) نقشه پهنه‌های زمین‌شناسی-ساختاری ایران و موقعیت ذخایر اصلی طلا در راستای پهنه سنندج-سیرجان شامل کانسارهای (۱) طلای زرشوران (۲) آق‌دره (۳) ساریگونی و (۴) موته، ب) نقشه زمین‌شناسی تاقدیس ایمان‌خان و موقعیت منطقه معدنی زرشوران در یال غربی آن [۵]. موقعیت گمانه‌های مورد بررسی (GG-31 و II-30) در شکل نشان داده شده است.

کانه‌زایی و توالی همبرزایی

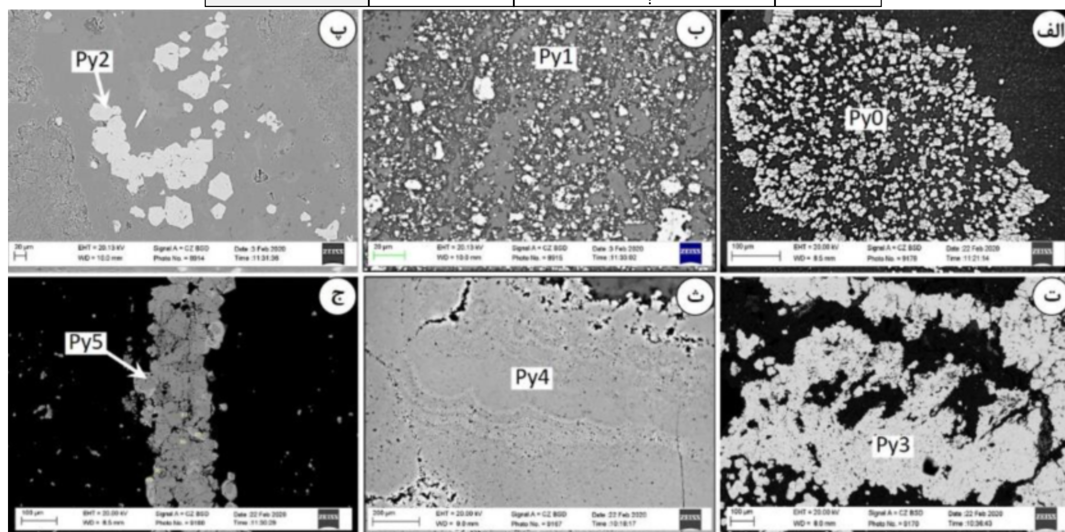
کانه‌زایی طلا در کانسار زرشوران در میزبان سنگ‌های رسوبی پرکامبرین شامل شیل‌سیاه و لای سنگ واحد زرشوران، بخش بالایی سنگ‌آهک چالداغ و ژاسپروئیدها، با روند شمال-شمال-شرقی، رخ داده است (شکل‌های ۴ الف و ب). بخش بالایی سنگ-آهک چالداغ در اثر عملکرد سیال گرمابی اسیدی به یک سنگ-آهک پودری متخلخل با ظاهر لایه لایه تبدیل شده است که در واقع یک آهک دولومیتی آهن‌دار محسوب می‌شود (شکل ۴پ). کانه‌زایی با شکل افشان (دانه پراکنده)، رگه-رگچه‌ای، پرکننده فضای خالی و برشی با کانه‌های فلزی پیریت، آرسنوپیریت، کالکوپیریت، سولفیدهای آرسنیک (رالگار و اورپیمنت)، اسفالریت، مگنتیت، پیروتیت، سینابر و گالن همراه است (شکل‌های ۴ت-ج). کانی‌های باطله نیز شامل کوارتز، باریت، فلوریت، کلسیت، دولومیت، موسکویت/ایلیت و آلونیت هستند (شکل ۴چ). کانه‌زایی رگه-رگچه‌ای که رخداد طلا را به‌صورت ذرات آزاد (با اندازه ۵ تا ۳۰ میکرون) دارد [۱۲]، به‌ویژه همراه سولفیدهای آرسنیک (چون اورپیمنت و رآلگار)، سینابر و اسفالریت گل کلمی رخ داده است (شکل ۴ب). افزون بر این، بخشی از کانه‌زایی پیریت و آرسنین-پیریت نیز در سنگ میزبان کربناتی واحد چالداغ رخ داده است که اغلب با حضور طلا در ترکیب شیمیایی شناخته می‌شود. انواع مختلفی از دگرسانی‌های گرمابی شامل دگرسانی‌های سیلیسی، آرژیلیک، سریسیتی و کربنات‌زدایی در کانسار زرشوران دیده شده است. مجموعه مراحل رخداد کانه‌زایی و موقعیت انواع پیریت‌ها همراه تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۵ نشان داده شده است.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.4.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.627]



شکل ۴ تصاویر کانه‌زایی از بخش‌های مختلف کانسار زرشوران: الف) دورنمایی از معدن زرشوران و موقعیت کانسنگ سولفیدی طلا-آرسنیک بین واحدهای زرشوران و آهک چالداغ (دید به سمت شمال‌شرق)، ب) رگه-رگچه‌های رالگار در میزبان لای سنگ واحد زرشوران، پ) آهک دولومیتی چالداغ با ماهیت پودری و دارای لایه‌بندی، ت) درهمرشدی پیریت، کالکوپیریت و گالن، ث) همراهی آرسنوپیریت و پیریت، ج) درهمرشدی پیریت و اسفالریت، چ) رگه کلسیت همراه پیریت افشان در زمینه آهک چالداغ. (گالن Gn، کالکوپیریت Ccp، آرسنوپیریت Asp، اسفالریت Sp، کلسیت Cal، (PPL- نور قطبیده صفحه ای، XPL- نور قطبیده متقاطع، RL- نور بازتابی، TL- نور عبوری).

Stages / Minerals	Sedimentary-Diagenetic stage	Hydrothermal stage: Early stage	Hydrothermal stage: Late stage	Post stage
Framboidal pyrite	Py0 ▬			
Fine-grain pyrite	- - - Py1 ▬			
Coarse-grain pyrite		Py2 ▬		
Sponge pyrite		Py3 ▬		
Colloform pyrite			Py4 ▬	
Vein-type pyrite			Py5 ▬	
Invisible gold		- - - - -	▬	
Realgar/orpiment			▬	
Galena/sphalerite			▬	
Barite/fluorite				▬
Dolomite/calcite				▬
Sericite/oxides				▬



شکل ۵ توالی همبرزایی مجموعه کانی‌ها و جایگاه انواع مختلف پیریت الف تا ج) همراه با تصاویر میکروسکوپ الکترونی در کانسار طلای زرشوران.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.4.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.627]

سنگ‌نگاری و زمین شیمی پیریت‌ها

براساس تصاویر میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی، تعداد ۶ سویه مختلف پیریت در کانسار طلای زرشوران شناسایی شده [۱۳] که این پیریت‌ها طی دو مرحله اصلی رسوبی-درونزایی و گرمابی (شامل سه زیر مرحله اولیه، میانی و تأخیری)، تشکیل شده‌اند (شکل ۵). مشخصه‌های سنگ‌نگاری، شکل ظاهری، مرحله تشکیل، اندازه و سایر ویژگی‌های این پیریت‌ها به‌طور خلاصه در جدول ۱ آورده شده است. براساس تجزیه‌های ریزکاوالکترونی (جدول ۲)، پیریت فرامبوئیدی (Py0)، دارای آهن به‌مقدار wt% ۴۵٫۰۱-۴۵٫۲۰ (متوسط wt% ۴۵٫۱۰)، گوگرد به‌مقدار wt% ۵۲٫۳۹-۵۳٫۰۹ (متوسط wt% ۵۲٫۷۴) و آرسنیک در گستره ppm ۲۲۴-۳۳۲؛ (متوسط ppm ۲۷۸) است. پیریت افشان دانه‌ریز (Py1) دارای آهن به مقدار wt% ۴۴٫۷۵-۴۵٫۰۷ (متوسط wt% ۴۴٫۹۱)، گوگرد به مقدار wt% ۵۳٫۳۲-۵۳٫۴۱ (متوسط wt% ۵۳٫۳۶) و آرسنیک (در گستره ppm ۲۴۵-۳۶۵۰ (متوسط ppm ۱۹۴۷) است. پیریت افشان دانه‌درشت (Py2) دارای آهن به‌مقدار wt% ۴۵٫۳۲-۴۵٫۸۹ (متوسط wt% ۴۵٫۶۰)، گوگرد به‌مقدار wt% ۵۳٫۰۹-۵۳٫۲۱ (متوسط wt% ۵۳٫۱۵) و آرسنیک (در گستره ppm ۴۴۳-۶۹۷؛ متوسط ppm ۵۷۰) است. پیریت اسفنجی (Py3) دارای آهن به مقدار wt% ۴۵٫۳۲-۴۵٫۴۵ (متوسط wt% ۴۵٫۳۸)، گوگرد به-مقدار wt% ۵۳٫۱۵-۵۳٫۳۷ (متوسط wt% ۵۳٫۲۶) و آرسنیک (در گستره ppm ۵۷۵-۱۱۳۹؛ (متوسط ppm ۸۷۵) است. پیریت گل کلمی (Py4) دارای آهن به‌مقدار wt% ۴۶٫۹۶-۴۷٫۰۲ (متوسط wt% ۴۶٫۹۹)، گوگرد به‌مقدار wt% ۵۱٫۲۰-۵۲٫۴۹ (متوسط wt% ۵۱٫۸۴) و آرسنیک (در گستره ppm ۱۷۲۰۶-۳۱۶۷۸؛ (متوسط ppm ۲۴۴۴۲) است. پیریت رگه‌ای (Py5) دارای آهن به‌مقدار wt% ۴۶٫۱۲-۴۶٫۴۲ (متوسط wt% ۴۶٫۲۷)، گوگرد به‌مقدار wt% ۵۲٫۳۵-۵۳٫۰۲ (متوسط wt% ۵۲٫۶۸) و آرسنیک (در گستره ppm ۴۵-۵۲؛ (متوسط ppm ۴۹)، است. همچنین، مقداری طلا در ترکیب Py0، Py3 و Py5 (به‌طور متوسط کمتر از ppm ۱)، Py1 و Py2 (متوسط ppm ۱) و Py4 (متوسط ppm ۲۱)، آشکار شده است (جدول ۲). براین اساس، پیریت‌های گل کلمی (Py4) بیشترین مقدار آرسنیک و طلا را نسبت به سایر پیریت‌ها دارند که بررسی های دستگاهی پیشرفته برای تعیین چگونگی پراکندگی و شکل‌گیری نانوذرات طلا در این نوع پیریت انجام شد. با توجه به مقدار بالای آرسنیک در پیریت‌های گل کلمی (متوسط ۲٫۴ درصدوزنی) می‌توان آن‌ها را آرسنین‌پیریت نامید که نمودار دوتایی As-Au نیز این امر را تایید می‌کند (شکل ۶).

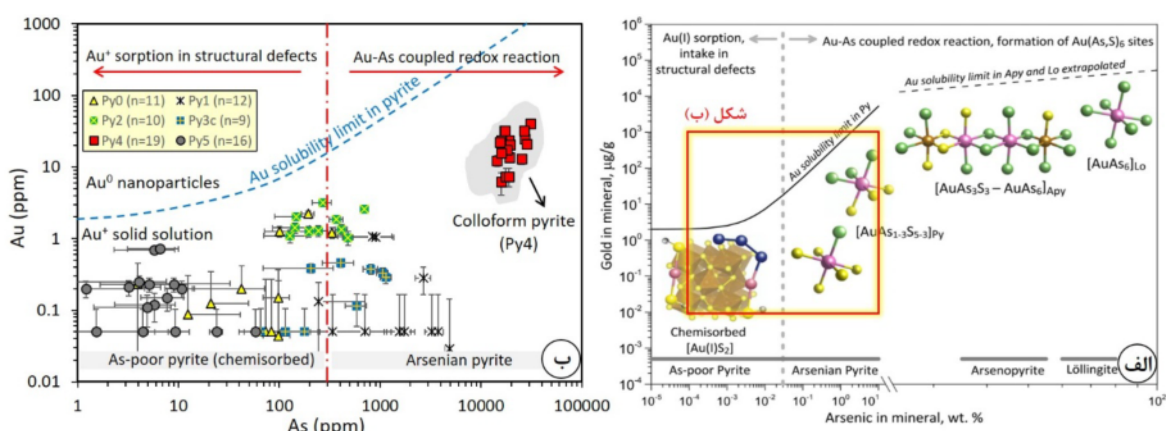
جدول ۱ رده‌بندی انواع نسل‌های پیریت در کانسار طلای زرشوران (برگرفته از مرجع [۱۳]).

مراحل کانه‌زایی	متوسط اندازه (میکرون)	بافت و ساخت	نماد
رسوبی-درونزایی	۳۵	فرامبوئیدی	Py0
درونزایی	۲۰>	افشان دانه ریز	Py1
گرمابی اولیه	۱۰۰	افشان دانه درشت	Py2
	۳۵۰	اسفنجی	Py3
گرمابی میانی	۵۵۰	گل کلمی	Py4
گرمابی تأخیری	ضخامت ۲۰	رگه‌ای	Py5

جدول ۲ مقادیر کمینه، بیشینه و متوسط عناصر اصلی و کمیاب در انواع مختلف پیریت کانسار طلای زرشوران براساس داده‌های EPMA. عناصر اصلی آهن و گوگرد بر حسب درصد وزنی و سایر عناصر کمیاب بر حسب گرم در تن (ppm). (Bdl:زیر حد تشخیص).

انواع	Py0 (n=11)	Py1 (n=12)	Py2 (n=10)	Py3 (n=9)	Py4 (n=19)	Py5 (n=16)
آهن (میانگین)	۴۵٫۰۱-۴۵٫۲۰ (۴۵٫۱۰)	۴۴٫۷۵-۴۵٫۰۷ (۴۴٫۹۱)	۴۵٫۳۲-۴۵٫۸۹ (۴۵٫۶۰)	۴۵٫۳۲-۴۵٫۴۵ (۴۵٫۳۸)	۴۶٫۹۶-۴۷٫۰۲ (۴۶٫۹۹)	۴۶٫۱۲-۴۶٫۴۲ (۴۶٫۲۷)
گوگرد (میانگین)	۵۲٫۳۹-۵۳٫۰۹ (۵۲٫۷۴)	۵۳٫۳۲-۵۳٫۴۱ (۵۳٫۳۶)	۵۳٫۰۹-۵۳٫۲۱ (۵۳٫۱۵)	۵۳٫۱۵-۵۳٫۳۷ (۵۳٫۲۶)	۵۱-۲۰-۵۲٫۴۹ (۵۱٫۸۴)	۵۲-۳۵-۵۳٫۰۲ (۵۲٫۶۸)
آرسنیک (میانگین)	۲۲۳٫۹-۳۳۲٫۱ (۲۷۸)	۲۴۵-۳۶۵۰ (۱۹۴۷)	۴۴۳-۶۹۷ (۵۷۰)	۵۷۵-۱۱۳۹ (۸۵۷)	۱۷۲۰۶-۳۱۶۷۸ (۲۴۴۴۲)	۴۵-۵۲ (۴۸٫۵)
مس (میانگین)	۱۱۲٫۵-۱۳۷٫۴ (۱۲۴٫۹)	۲۱٫۲-۳۲۰٫۱ (۱۷۰٫۶)	۳٫۱-۱۷۳٫۲ (۸۸٫۱۵)	۱۳۴٫۴-۹۷۰ (۵۵۲٫۱)	۴۰٫۳-۱۹۷٫۹ (۱۱۹٫۱)	۲۴٫۹-۱۰۵۹ (۵۴۲٫۱)
طلا (میانگین)	۰٫۸-۱٫۲۰ (۰٫۶۴)	bdl-۱٫۰۲ (۱٫۰۲)	۰٫۱۹-۲٫۰۳ (۱٫۱۱)	bdl-۰٫۸۵ (۰٫۸۵)	۱٫۵۰-۳۶٫۱۰ (۲۱٫۱۰)	۰٫۵-۰٫۷۲ (۰٫۳۸)
کبالت (میانگین)	۰٫۵-۲۶٫۰ (۱۳٫۲۵)	۲۲٫۳-۲۲۰٫۶ (۱۱۰٫۸)	۵۱٫۲-۸۳۷٫۳ (۴۴۴٫۲)	۱۷٫۰-۱۲۷۹٫۱ (۶۴۸٫۰)	۱۰۵٫۴-۱۵۷۹٫۲ (۸۴۲٫۳)	۴۲٫۳-۵۶۹٫۵ (۳۰۵٫۹)
نیکل (میانگین)	۴۲٫۳-۶۹٫۵ (۵۵٫۹)	۵۶٫۳-۲۷۴ (۱۳۷٫۵)	۲۵٫۴-۷۸٫۶ (۵۲)	۰٫۳-۸٫۵ (۴٫۴)	۴۴٫۹-۱۲۱۵٫۹ (۶۳۰٫۴)	۰٫۵-۲۶٫۲ (۱۳٫۳۵)
کبالت/نیکل (میانگین)	۰٫۱-۰٫۳ (۰٫۲)	۰٫۴-۰٫۸ (۰٫۶)	۲٫۰-۱۰٫۶ (۸٫۵)	۵۶٫۶-۱۵۰ (۱۰۳)	۱٫۳-۲٫۳ (۱٫۸)	۲۱٫۷-۸۴ (۵۳٫۱)

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.4.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.627]



شکل ۶ الف) مدل ساختاری طلای شرکت کننده در ترکیب شیمیایی پیریت، آرسنوپیریت و لولینژیت (بدون رعایت مقیاس) [۱۴]. مشارکت طلا در ساختار بلوری این کانی‌ها با مدل‌های اتمی توپ و میله نشان داده می‌شود (Au: صورتی، S: زرد، As: سبز، Fe: قهوه‌ای، S3: آبی و H: خاکستری). خطوط خاکستری افقی گستره معمول مقدار As را در هر کانی نشان می‌دهند. ب) نمودار دوتایی آرسنیک-طلا و نمایش ترکیب شیمیایی انواع نسل‌های پیریت در کانسار زرشوران (بر اساس داده‌های EPMA جدول ۲) که براساس آن آرسنین‌پیریت‌های گل کلمی Py4 نسبت به دیگر نسل‌ها، دارای بیشترین مقدار طلای شرکت کننده در ترکیب شیمیایی (Au^+) هستند و برای تصویربرداری جهت آشکارسازی نانوذرات طلا انتخاب شده‌اند. منحنی حد انحلال‌پذیری طلا در سیال [۲] بر اساس رابطه $C_{Au} = 0.02C_{As} + (4 \times 10^{-5})$ محاسبه شده است.

بحث

وابستگی زمین شیمیایی آرسنیک و طلا

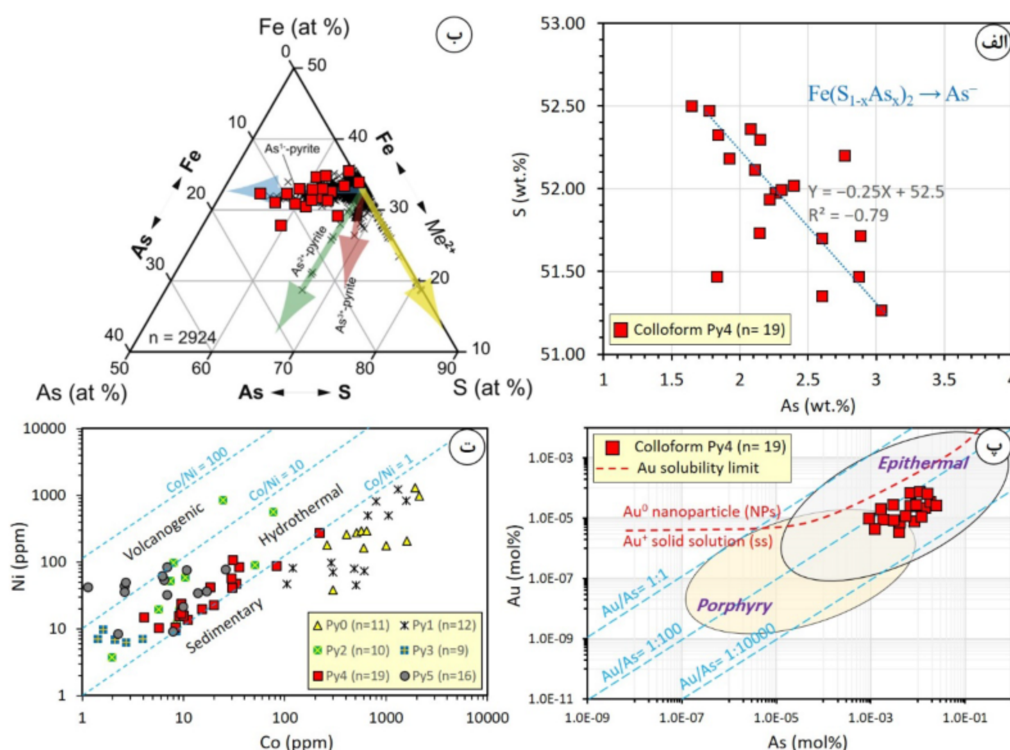
متوسط طلا در ترکیب پوسته و جبه حدود ۱ ng/g گزارش شده است [۱۴] این عنصر در ذخایر مختلف به صورت آزاد، محلول جامد در شبکه کانی (Au^+) یا نانوذرات خوشه‌ای (Au^0، Au^- و Au^{3+})، حضور دارد [۱۵، ۱۶]. طلا به‌صورت نانوذرات پنهان (با اندازه ۵ تا ۱۰ نانومتر) [۱۷] در کانه‌های سولفیدی آرسنیک‌دار چون آرسنین‌پیریت ($FeAsS_2$)، آرسنوپیریت ($FeAsS$) و لولینژیت ($FeAs_2$) می‌تواند تا 10^6 برابر بیشتر متمرکز شود [۱۸]. چنان که بسیاری گزارش شده است [۱۵-۱۷]، تغییر آشکار در الگوی حلالیت طلا با افزایش مقدار As (بیش از ۰٫۱ درصد وزنی) بیانگر تغییر بنیادی در جایگزینی طلا با افزایش مقدار As دارد؛ این موجب می‌شود که طلا در مقایسه با ساختار بلورشناسی پیریت FeS_2 اغلب در جایگاه‌های غنی از آرسنیک $Fe(As,S)_2$ متمرکز شود (شکل ۶ الف). براساس نتایج ریزپردازش‌الکترونی، آرسنین‌پیریت‌های گل کلمی (Py4) در کانسار زرشوران در مقایسه با دیگر انواع پیریت میزبان اصلی طلا هستند که مقدار طلا در آنها به‌طور متوسط حدود ۲۱ گرم در تن (تعداد ۱۹ نقطه) است (جدول ۲). طلا در ترکیب آرسنین‌پیریت، بسته به مقدار آرسنیک، می‌تواند به‌صورت محلول جامد با کاتیون Au^+ یا نانوذرات آزاد (Au^0) حضور داشته باشد [۱۹، ۲۰]. بر اساس نمودار دوتایی طلا نسبت به آرسنیک و استفاده از منحنی انحلال‌پذیری طلا [۲]، طلا در ترکیب آرسنین‌پیریت کانسار زرشوران به‌صورت محلول جامد همراه کاتیون Au^+ است (شکل ۶ ب). براساس این نمودار، پیریت‌های Py0، Py3 و Py5 مقدار آرسنیک کمی دارند که طلا در آنها اغلب به‌صورت جذب سطحی-شیمیایی در نقص‌های بلوری به دام می‌افتد. این در حالی است که براساس همین نمودار، در پیریت‌های Py1 و Py4 طلا جایگزین آرسنیک یا گوگرد در ساختار آرسنین‌پیریت شده است.

براساس بررسی های تجربی کلارک [۲۱] آرسنیک تا ۰٫۵۳ درصد وزنی در ساختار پیریت جایگزی می‌شود، اما پیریت‌های دارای بیش از ۸ درصد وزنی آرسنیک نیز گزارش شده‌اند [۲۲]. ساختار پیریت با ورود آرسنیک دچار بهم ریختگی شده و یون‌های به نسبت بزرگ Au^+ می‌توانند به آسانی وارد ساختار شوند [۲۳]. این وضعیت با حضور عناصر کمیاب Te و Bi تشدید شده و در نتیجه‌ی وجود این عناصر در سیال، ساختار پیریت طلای بیشتری می‌پذیرد. براساس نتایج EPMA، مقدار آرسنیک در پیریت‌های کانسار زرشوران بین ۰٫۱ (پیریت‌های Py5) تا ۳ درصد وزنی (آرسنین-پیریت‌های Py4) در تغییر است (جدول ۲). در این میان، رابطه As-S در آرسنین‌پیریت‌های Py4 (شکل ۷ الف) با جایگزینی As برای S به عنوان آنیونی As^- در محلول جامد آرسنین‌پیریت $Fe(S_{1-x}As_x)_2$ همخوانی دارد، که گویای وجود شرایط احیایی محیط تشکیل است. این برخلاف کانسارهای شکل گرفته در شرایط اکسیدی است که در آن‌ها آرسنیک اغلب با ظرفیت As^{3+} به جای Fe^{2+} در پیریت با ترکیب $(Fe,As^{3+})S_2$ جایگزین می‌شود [۲]. بر این اساس، با توجه به نمودار سه‌تایی Fe-As-S بر حسب درصد

اتمی (شکل ۷ ب)، آرسنیک در ترکیب آرسنین‌پیریت‌های Py4 اغلب با آنیون As^- یا شرایط احیایی همخوانی دارد. ذخایر فراگرمایی و کارلین اغلب با شرایط احیایی و ذخایر پورفیری، اکسید آهن-مس-طلا (IOCG) و اپی‌ترمال سولفیداسیون بالا در شرایط اکسیدی تشکیل می‌شوند. در نمودار دوتایی Au-As برحسب درصدمولار، آرسنین‌پیریت‌های Py4 زیر منحنی حد اشباع طلا و اغلب در گستره ذخایر اپی ترمال با نسب Au/As بالا (بیش از ۱۰۰) قرار دارند (شکل ۷ پ). افزون بر این، متوسط نسبت Co/Ni در ترکیب پیریت‌ها نیز برای Py0 برابر با ۰/۰۳، Py1 برابر با ۰/۶، Py2 برابر با ۱۱/۲، Py3 برابر با ۱۵۸/۸، Py4 برابر با ۲/۰ و برای Py5 برابر با ۳۳/۵ به‌دست آمد که بر این اساس، پیریت‌های نوع Py0 و Py1 در شرایط رسوبی-درونزایی و سایر پیریت‌ها در شرایط گرمابی شکل گرفته‌اند (شکل ۷ ت).

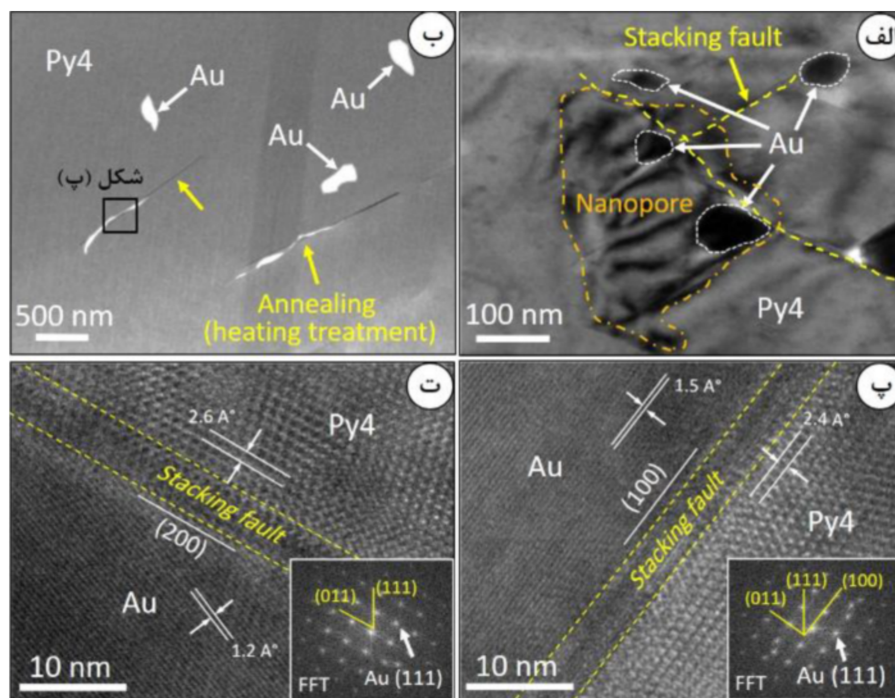
بلورشناسی نانوذرات طلا و جایگیری آن‌ها در شبکه بلوری آرسنین پیریت

طلا در کانسار زرشوران به‌صورت ذرات بسیار ریز با اندازه زیر میکرومتر تا ۵۰ نانومتر وجود دارد (شکل ۸). تصاویر HAADF و میدان روشن (BF) نشان می‌دهند که نانوذرات طلا با نانوحفره‌ها و گسیختگی‌های انباشتی بلور آرسنین‌پیریت ارتباط دارند (شکل ۸الف). تصاویر TEM با وضوح بالا (HRTEM؛ شکل ۸ب) دو نوع جهت‌گیری مجزا از نانوذرات طلا را در پیریت‌های طلادار کانسار زرشوران نشان می‌دهند: (۱) یک جهت‌گیری که در آن صفحه (۱۱۱) طلا موازی با صفحه (۱۱۱) پیریت است (شکل ۸پ) و (۲) جهت‌گیری تصادفی دانه‌های طلا (شکل ۸ت). در حالت اول، نانوذرات طلا کشیده هستند و در راستای مرز دانه‌های فرعی (مرزهای با زاویه کم) که توسط نقص در پیریت از هم جدا شده‌اند رخ می‌دهند (شکل ۸ب). نسبت به نانوذرات طلا با جهت‌گیری تصادفی در راستای مرزهای بلور پیریت یا درون دانه‌های فرعی پیریت قرار دارند. دو رابطه جهت‌گیری دیده شده بین نانوذرات طلا و آرسنین‌پیریت Py4 به احتمالا بسیار نشان‌دهنده وجود دو سازوکار مختلف هسته‌زایی و رشد نانوذرات طلا در کانسار زرشوران است. رابطه جهت‌گیری موازی نشانگر رشد ناهمگن نانوذرات کشیده طلا بر سطوح آرسنین‌پیریت است. فاصله d صفحات بلوری (۱۱۱) برای طلا حدود ۱/۵ آنگستروم بوده که حدود نصف فاصله صفحات بلوری (۱۱۱) برای آرسنین‌پیریت (۲/۸ آنگستروم) است. در چنین شرایطی، فاصله اندازه‌گیری شده برای صفحات (۱۱۱) در طلا و آرسنین‌پیریت میزبان به ترتیب ۱/۲ تا ۱/۵ و ۲/۴ تا ۲/۶ آنگستروم است (شکل‌های ۸پ و ت)، که از چنین احتمالی پشتیبانی می‌کند.



شکل ۷ الف) نمودار دوتایی آرسنیک-گوگرد در آرسنین‌پیریت‌های Py4 و رابطه منفی میان آنها بیانگر وجود ترکیب $Fe(S_{1-x}As_x)_2$، ب) نمودار سه‌تایی Fe-As-S [۱۵] و پراکندگی نقاط Py4 در راستای آرسنیک احیایی (As^{1-})، پ) نمودار مولار As-Au [۲۳] و قرارگیری آرسنین‌پیریت‌های Py4 در گستره ذخایر فراگرمایی با نسبت Au/As بیش از ۱۰۰ و ت) نمودار دوتایی Co-Ni برای تعیین خاستگاه پیریت‌های کانسار زرشوران.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.4.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.627]



شکل ۸ تصاویری از چگونگی جایگیری نانوذرات طلا در ساختار آرسنین‌پیریت (Py4) کانسار زرشوران با استفاده از فناوری‌های تصویربرداری مختلف. الف) تصویر میدان روشن (BF) از توزیع نانوذرات طلا (ذرات سیاه) در نانوحفره‌ها و گسیختگی‌های انباشتی آرسنین‌پیریت، ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HR-TEM) از شکل‌گیری نانوذرات طلا در ریزشکستگی‌های ترمیم شده بلور آرسنین‌پیریت ناشی از فرایند بازپخت گرمایی درون بلوری، پ و ت) تصاویر میدان تاریک حلقوی با زاویه بالا (HAADF) همراه با الگوهای پراش تبدیل فوریه سریع (FFT) از فواصل صفحات بلوری طلا (۱٫۲ تا ۱٫۵ آنگستروم) و آرسنین‌پیریت (۲٫۴ تا ۲٫۶ آنگستروم).

این الگوی رشد عدم تطابق شبکه‌های دو فاز جامد مختلف را جبران کرده و انرژی کرنش شبکه را کمینه می‌کند [۲۴]. افزون بر این، صفحه بلوری (۱۱۱) آرسنین‌پیریت با بالاترین انرژی سطحی جایی است که هسته‌زایی ترجیحی رخ می‌دهد [۲۵]. بر پایه بررسی های شرر [۲۶]، اگر زاویه تماس بلورها (برای مثال، نانوذرات طلا) و دیواره منافذ کوچک باشد، دیواره منافذ می‌تواند یک عامل هسته‌زایی موثر باشد. در این مورد، هسته‌زایی نانوذرات طلا از سیال‌های منفذی با استفاده از شبکه آرسنین‌پیریت موازی با صفحات شبکه (۱۱۱) شکل می‌گیرد. نسبت به، نوع دوم نانوذرات طلا روابط جهت‌گیری تصادفی با آرسنین‌پیریت داشتند، که نشان می‌دهد با تماس کم یا بدون تماس با سطوح آرسنین‌پیریت، هسته شکل گرفته و رشد می‌کند؛ زیرا این دیواره‌های منفذی به‌دلیل زوایای تماس زیاد با بلورها، مکان‌های هسته‌زایی مطلوبی نیستند [۲۶]. از این رو، تنوع هسته‌زایی و جهت‌گیری رشد ناشی از عوامل ذاتی چون ساختار بلوری و بافت‌های منفذی طلا و آرسنین‌پیریت در سطح مشترک سیال-کانی است.

خاستگاه و چگونگی پیدایش نانوذرات طلا

دو وضعیت احتمالی برای شکل‌گیری نانوذرات طلا در کانسارهای طلای نامرئی با سنگ میزبان رسوبی وجود دارد: (۱) غلظت موضعی طلا در سطح رشد پیریت که از حد حلالیت طلا در طی تبلور آرسنین‌پیریت فراتر رفته و منجربه تبلور یک نانوذره طلا شود، (۲) توزیع طلا (و سایر عناصر سنگین) در آرسنین‌پیریت طی رویدادهای زمین‌شناسی بعدی [۲،۱]. اگر نخستین سازوکار برای تشکیل نانوذرات طلا در کانسار زرشوران درست باشد، نانوذرات به احتمال بسیار در حوزه‌های غنی از طلا شکل می‌گیرند که این پدیده در پیریت‌های زرشوران دیده نشد. افزون بر این، نمودار غلظت طلا نسبت به آرسنیک (شکل ۶ب) نبود ذرات طلای آزاد را تایید کرده و نشان می‌دهد که سیال کانه‌ساز نسبت به طلای آزاد اشباع نشده است [۲]. این امر با نبود شواهد زمین‌شناسی یا ریزساختاری نشانگر اشباع طلا در سیال‌های کانه‌ساز، همخوانی دارد. نتایج این پژوهش بیشتر بیانگر سازوکار دوم تشکیل نانوذرات طلا در کانسار زرشوران است که در آن باز توزیع طلا در آرسنین‌پیریت‌های نیمه‌پایدار به دلیل وجود شواهد ریزشکستگی‌های ترمیم شده گرمایی طی فرایند بازپخت

(annealing process) رخ داده است. براساس یک بررسی تجربی توسط ریچ و همکاران [۲۷]، گرمایش منجربه انتقال دوباره طلای نامرئی و تشکیل و درشت شدن نانوذرات طلا می‌شود. این تفسیر اغلب با افزایش مقدار مجموعه عناصر کمیاب Ru-Os-I که در ارتباط با دگرگونی گرمایی بعدی است تأیید می‌شود [۲۸]. فرایند بازپخت ناشی از یک عملیات گرمایی است که طی آن مواد بلوری انرژی آزاد خود را با کاهش نقص در ساختار بلوری کاهش می‌دهند [۲۹].

به طور کلی، در رفتگی‌ها (dislocations) طی تغییر شکل بلور ایجاد می‌شوند، اما طی رشد بلور نیز می‌توانند به‌عنوان نقص رشد تشکیل شوند [۳۰]. برای کاهش انرژی آزاد بلور، در رفتگی‌ها طی بازپخت گرمایی با حرکت به درون مرز دانه یا سطوح بلوری مهاجرت می‌کنند [۲۹]. چنین فرایندی تنها می‌تواند توسط پیریت مرحله کانه‌دار (چون آرسنین‌پیریت Py4) ثبت شود. در بررسی‌های این پژوهش، دررفتگی‌ها خطی هستند و اغلب با میانبارهای جامد همراهی می‌شوند (شکل ۸پ). در مرحله بهبودی، فرایند بازپخت موجب جابجایی عناصر سنگین (چون طلا) و فلزدوست در مرزدانه‌ها و تمرکز آنها می‌شود [۳۱]. طی بازتبلور بعدی، در حالی که در دماهای بالاتر بازپخت می‌شود، آرسنین‌پیریت دوباره به بلورهای همسان تبلور می‌یابد و مرز دانه‌های در حال مهاجرت به‌عنوان تله برای جذب عناصر سنگین و نانوذرات آنها عمل می‌کنند [۳۰-۳۲]. براساس بررسی‌های انجام شده، به احتمال بسیار رویدادهای گرمایی-ماگمایی بعدی و یا تنش‌های زمین ساختی-گرمایی همزمان با تبلور موجب رخداد بازپخت گرمایی آرسنین‌پیریت می‌شوند. برپایه شواهد سنگ نگاری و ساختاری هیچ رویداد زمین ساختی فشاری پس از کانی‌سازی طلا در کانسار زرشوران رخ نداده است [۳، ۶]. همچنین، شواهدی از بافت‌های وابسته به زمین ساخت پس از کانه‌زایی چون بافت سایه فشار و تغییر شکل‌های شکل‌پذیر-شکنا دیده نشده است. بر این اساس، با توجه به شواهد زمین‌شناسی و کانه‌زایی، به احتمال بسیار فعالیت ماگمایی گسترده میوسن در ناحیه فلززایی تکاب-انگوران، شرایط گرمایی برای بازپخت آرسنین‌پیریت و شکل‌گیری نانوذرات طلا در ارتباط با این فرایند را فراهم کرده است.

برداشت

براساس شواهد تجزیه ریزکاوالکترونی، حضور طلای نامرئی در ساختار پیریت‌های آرسنیک‌دار یا آرسنین‌پیریت‌های کانسار زرشوران نشان می‌دهد که سیال کانه‌ساز اولیه هنگام تشکیل تحت اشباع از طلای آزاد (Au^0) بوده است. در صورتی که اشباع طلا برای تشکیل کانسار مورد نیاز باشد، تنها مقادیر طلای بیش از حد حلالیت طلا ته‌نشین شده و بخش عمده‌ای از طلای محلول (Au^+) به‌طور نهفته در ترکیب سیال اولیه باقی می‌ماند. از سوی دیگر، ته‌نشینی طلا از سیال تحت اشباع منجربه انتقال مقدار زیادی از طلا از ترکیب سیال به ساختار آرسنین‌پیریت می‌شود. حتی با اینکه سیال اولیه از طلا غنی نشده بوده، ذخایر عظیم کارلین چون کانسار زرشوران توانسته‌اند به دلیل سازوکار کارآمد ورود طلا به ساختار کانی‌های سولفیدی آرسنیک‌دار شکل بگیرند. در مجموع، براساس نتایج به دست آمده از این پژوهش، روبش طلا به‌ویژه توسط آرسنین‌پیریت و جذب آن در ساختار بلوری پیریت از یک سیال تحت اشباع از طلا، سازوکار کلیدی برای تشکیل ذخایر طلای نامرئی نظیر کانسارهای نوع کارلین محسوب می‌شود.

قدردانی

منابع مالی این پژوهش توسط معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه بوعلی سینا تأمین شده است. از راهنمایی‌های ارزنده پژوهشگران آزمایشگاه پژوهشی Helmholtz Center Potsdam برای تفسیر تصاویر و کمک در آماده‌سازی نمونه‌ها قدردانی می‌شود. نویسندگان از داوران عزیز مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران به‌دلیل دقت نظر و پیشنهادهای سازنده سپاس گزارند.

مراجع

[1] Palenik C.S., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S.E., Wang L.M., Ewing R.C., "*Invisible gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit*". American Mineralogist (2004) 89, 1359–1366.

[2] Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., Palenik C.S., Chryssoulis S.L., Ewing R.C., "*Solubility of gold in arsenian pyrite*". Geochimica et Cosmochimica Acta (2005) 69, 2781–2796.

[3] Daliran F., Hofstra A., Walther J., Topa D., "*Ore Genesis Constraints on the Agdarreh and Zarshuran Carlin-Style Gold Deposits in the Takab Region of Northwestern Iran*". Economic Geology (2018) 20, 299-333.

[4] Madan-Zamin Co., "*Modeling and updating report of rock estimation at the Zarshuran mine*". Iranian Mines and Mineral Industries Development and Renovation Organization, Tehran, Report no. MO-9812-04, (2020) 35 pp.

[5] Kavoshgaran Consulting Engineers., "*Instructions for monitoring of drilling operation, geological*

bound gold in arsenopyrite and arsenian pyrite". Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen (2003) 5, 193–214.

[17] Hough R.M., Noble R.R.P., Reich M., "*Natural gold nanoparticles*". Ore Geology Reviews (2011) 42, 55–61.

[18] Simon G., Kesler S.E., Chryssoulis S., "*Geochemistry andtextures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: implications for deposition of gold in Carlin-type deposits*". Economic Geology, (1999) 94, 405–422.

[19] Cook N.J., Chryssoulis S.L., "*Concentrations of invisible gold in the common sulfides*". Canadian Mineralogist (1990) 28, 1–16.

[20] Fleet M.E., Mumin A.H., "*Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin trend gold deposits to laboratory synthesis*". American Mineralogist (1997) 82, 182–193.

[21] Clark L.A., "*The Fe-As-S system: phase relations and applications*". Economic Geology (1960) 55, 1631–1652.

[22] Cline J.S., Hofstra A.H., Muntean J.L., Tosdal R.M., Hickey K.A., "*Carlin-type gold deposits in Nevada: Critical geologic characteristics and viable models*". Economic Geology 100th Anniv. Volume (2005) 451–484.

[23] Deditius A.P., Reich M., "*Constraints on the solid solubility of Hg, Tl, and Cd in arsenian pyrite*". American Mineralogist (2016) 101, 1451–1459.

[24] Zheleva T., Jagannadham K., Narayan J., "*Epitaxial growth in large-lattice-mismatch systems*". Journal of Applied Physics (1994) 75, 860–871.

[25] Jia B.P., Gao L., "*Morphological transformation of Fe_3O_4 spherical aggregates from solid to hollow and their self-assembly under an external magnetic field*". The Journal of Physical Chemistry (2008) 112, 666–671.

[26] Scherer G.W., "*Crystallization in pores*". Cement and Concrete Research (1999) 29, 1347–1358.

[27] Reich M., Utsunomiya S., Kesler S.E., Wang L., Ewing R.C., Becker U., "*Thermal behavior of metal nanoparticles in geologic materials*". Geology (2006) 34, 1033–1036.

[28] Gonzalez-Jimenez J.M., Reich M., Camprubi A., Gervilla F., Griffin W.L., Colas V., O'Reilly S.Y., Proenza J.A., Pearson N.J., Centeno-Garcia E., "*Thermal metamorphism of mantle chromites and the stability of noble-metal nanoparticles*". Contributions to Mineralogy and Petrology (2015) 170, 15 p.

logging, and sampling in the 30,000-meter exploratory drilling project of the Zarshuran gold mine". Iranian Mines and Mineral Industries Development and Renovation Organization, Tehran, Report no. 99501, (2019) 33 p.

[6] Mehrabi B., Yardley B.W.D., Cann J.R., "*Sediment-hosted disseminated gold mineralization at Zarshuran, NW Iran*". Mineralium Deposita (1999) 34, 673–696

[7] Asadi H.H., Voncken J.H.L., Kühnel R.A., Hale M., "*Petrography, mineralogy and geochemistry of the Zarshuran Carlin-like gold deposit, northwest Iran*". Mineralium Deposita (2000) 35, 656–671.

[8] Wirth R., "*Focused Ion Beam (FIB): A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy*". European Journal of Mineralogy (2004) 16, 863–876.

[9] Wirth R., "*Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale*". Chemical Geology (2009) 261, 217–229.

[10] Alavi M., "*Regional stratigraphy of the Zagros Fold-Thrust belt of Iran and its proforeland evolution*". American Journal of Science (2004) 304, 1–20

[11] Nabavi M.H., "*An introduction to the geology of Iran*". Geological Survey of Iran (1976) 110 p (in Persian).

[12] Karimi M., "*Petrographic-mineralogical studies and the genesis of the Au-As ore at Zarshuran, Takab*". M.Sc. Thesis, Tarbiat Moallem University, Tehran, Iran (1993) 264 pp.

[13] Heshmatnia Sh., Tale Fazel E., Oroji A., "*Petrography of Fe-sulfide and pyrite generations in the Zarshuran sediment hosted gold deposit (N Takab): implication for history of ore deposition*". 13th National Symposium of Iranian Society of Economic Geology (2021) p.145–151.

[14] Pokrovski G.S., Escoda C., Blanchard M., Testemale D., Hazemann J.-L., et al., "*An arsenic-driven pump for invisible gold in hydrothermal systems*". Geochemical Perspectives Letters (2021) 17, 39–44.

[15] Xing Y.L., Brugger J., Tomkins A., Shvarov Y., "*Arsenic evolution as a tool for understanding formation of pyritic gold ores*". Geolog (2019) 47, 335–338.

[16] Li J.L., Qi F., Xu Q.S., "*A negatively charged species of gold in minerals–further study of chemically*

[29] Shackelford J.F., "*Introduction to materials science for engineers*". Upper Saddle River, Pearson, (2016) 687 p.

[30] Hirth J.P., Kubin L., "*Dislocations in solids*". Amsterdam, Elsevier (2010) 282 p.

[31] Dubosq R., Lawley C.J.M., Rogowitz A., Schneider D.A., Jackson S., "*Pyrite deformation and connections to gold mobility: Insight from microstructural analysis and trace element mapping*". Lithos (2018) 310–311, 86–104.

[32] Gopon P., Douglas J., Auger M., Hansen L., Wade J., Cline J., Robb L., Moody Mi., "*A Nanoscale Investigation of Carlin-Type Gold Deposits: An Atom-Scale Elemental and Isotopic Perspective*". Economic Geology (2019) 114, 1123-1133.